

PAT-NO: JP362250021A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62250021 A

TITLE: URETHANE PREPOLYMER

PUBN-DATE: October 30, 1987

⑥

102
3

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMAKADO, NAGAHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NATOKO PAINT KK

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP61092966

APPL-DATE: April 22, 1986

INT-CL (IPC): C08G018/38

US-CL-CURRENT: 528/59

Let transl

ABSTRACT:

PURPOSE: The titled polymer, obtained by reacting a compound containing silyl group and active hydrogen-containing group with an isocyanate group-containing compound, having a high curing rate even at ordinary temperature, improved physical properties of initial films and good adhesivity to inorganic materials, etc.

CONSTITUTION: The titled polymer, obtained by blending and reacting (A) a compound having hydrolyzable silyl group and active hydrogen-containing group in one molecule with (B) a compound having >3 isocyanate groups in one molecule and having >2 unreacted and residual isocyanate groups of the component (B). Furthermore, for example, aminopropyltriethoxysilane, etc.,

expressed by the formula may be preferably used as the component (A) and trimer obtained by biuret bond of hexamethylene diisocyanate, etc., may be preferably used as the component (B).

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-250021

⑤ Int.Cl.⁴

C 08 G 18/38

識別記号

NDQ

庁内整理番号

7438-4J

④ 公開 昭和62年(1987)10月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑥ 発明の名称 ウレタンプレポリマー

⑦ 特 願 昭61-92966

⑧ 出 願 昭61(1986)4月22日

⑨ 発 明 者 山 門 祥 彦 名古屋市緑区青山2丁目18

⑩ 出 願 人 ナトコペイント株式会 名古屋市瑞穂区二野町8番3号
社

⑪ 代 理 人 弁理士 宇佐見 忠男

明 細 書

1. 発明の名称

ウレタンプレポリマー

2. 特許請求の範囲

一分子内に加水分解可能なシリル基と、活性水素含有基とを有する化合物Aと、一分子内に3個以上のイソシアナート基を有する化合物Bとの反応生成物であって、化合物Bのイソシアナート基の2個以上が未反応で残存していることを特徴とするウレタンプレポリマー

8. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は特に塗料の硬化剤として有用なウレタンプレポリマーに関するものである。

〔従来の技術〕

従来、ウレタン塗料としては活性水素を有する化合物、通常はポリヒドロキシ化合物とポリイソシアナートとの反応生成物であって、ポリイソシアナートのイソシアナート基の2個以上が未反応

で残存しているウレタンプレポリマーにアミン系触媒やポリオールを混合して硬化させる二液反応型のものが提供されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

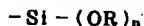
しかしながら上記二液反応型ウレタン塗料は耐光性に劣り、しかもガラスや陶磁器等の無機材料に対する密着性も充分でない。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は上記従来の問題点を解決する手段として、一分子内に加水分解可能なシリル基と、活性水素含有基とを有する化合物Aと、一分子内に2個以上のイソシアナート基を有する化合物Bとの反応生成物であって、化合物Bのイソシアナート基の2個以上が未反応で残存しているウレタンプレポリマーを提供するものである。

本発明に用いる化合物Aは一分子内に加水分解可能なシリル基と、活性水素含有基とを有するものであり加水分解可能なシリル基としてはアルコキシシリル基、ハロゲン化シリル基等が例示される。

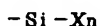
アルコキシシリル基は下記の構造式を有する。



式中Rはアルキル基であり加水分解容易な点で炭素数1～4程度の低級アルキル基が望ましい。

式中nは1～3の整数である。

ハロゲン化シリル基は下記の構造を有する。



式中Xはハロゲン元素、即ちCl, Br, IおよびFである。

上記加水分解可能なシリル基はアルカリにより加水分解されてシラノール基になる。

また活性水素含有基にはカルボキシル基、水酸基、アミノ基、酸アミド基等の活性水素を含む官能基の他にグリシジル基のような活性水素を潜在的に含む官能基も包含される。

上記化合物Aを例示すれば、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(

(3)

のイソシアナート基を有するものであり、該化合物Bを例示すればパラフェニレンジイソシアナート、2-クロロ-1,4-フェニレンジイソシアナート、2,4-トルエンジイソシアナート、2,6-トルエンジイソシアナート、1,4-ナフタレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、1-クロロ-2,4-フェニレンジイソシアナート、m-フェニレンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、2,2',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアナート、ω,ω',m-キシリレンジイソシアナート等のジイソシアナート相互のビュレット結合による三量体、あるいは上記ジイソシアナートのグリセリン、エリスリット、ペンテット等の三価以上の多価アルコール付加物等で

(5)

アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン等のアミノシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のグリシドキシシラン、あるいはアリルアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の二重結合を有するヒドロキシ化合物にトリメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、トリエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、トリクロルシラン等のトリアルコキシシランまたはトリハロシラン等のシラン化合物を付加させた化合物である。

上記例示は本発明を限定するものではない。

本発明に用いる化合物Bは一分子内に3個以上

(4)

ある。

上記例示は本発明を限定するものではない。

上記化合物Aと化合物Bとを反応させて化合物Bのイソシアナート基の2個以上が未反応で残存しているウレタンプレポリマーを生成するには化合物B 2モルに対して化合物Aを1モル以下混合し、室温あるいは80℃以下程度の加熱によって反応せしめる。上記反応は無溶媒、あるいはトルオール、キシロール、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、セロソルブアセテート、n-ブチルセロソルブ、n-ヘキササン、ミネラルスピリット、ミネラルターペン等の活性水素を有しない溶媒中で反応せしめる。

このようにして得られた本発明のウレタンプレポリマーは一分子中に二個以上のイソシアナート基を有し、ポリエステル、ポリ(オキシプロピレンエーテル)ポリオール、ポリ(オキシエチレン-プロピレンエーテル)ポリオール、アクリルポリオール、水酸基含有ステレンブタジエンゴム、

(6)

水酸基含有アクリロニトリルブタジエンゴム、ヒマシ油誘導体、トール油誘導体等のポリヒドロキシ化合物、カルボキシル基含有アクリル樹脂、カルボキシル基含有スチレンブタジエンゴム、カルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴム等のカルボキシル基含有ポリマー、グリシジル基含有ポリマー、アミノ基含有ポリマー、第3級アミン含有ポリマー等の活性水素を顕在的もしくは潜在的に有する官能基を含有するポリマーと混合され常温でも速やかに硬化して塗膜を形成する。所望なれば上記混合物には更にアミン等の触媒が添加されてもよい。

〔作用〕

本発明の作用は下記の通りである。

本発明のウレタンプレポリマーと活性水素を有する官能基を含有するポリマーとを混合し塗膜にすると、該塗膜はウレタンプレポリマーのイソシアネート基と、ポリマーの官能基との反応により常温でも速やかに硬化する。塗膜形成過程においてはウレタンプレポリマーに由来する加水分解可

(7)

膚性は極めて優れたものとなる。

实施例 1

化合物 A として下記の構造を有する γ -アミノ
プロピルトリエトキシシランを用いる。



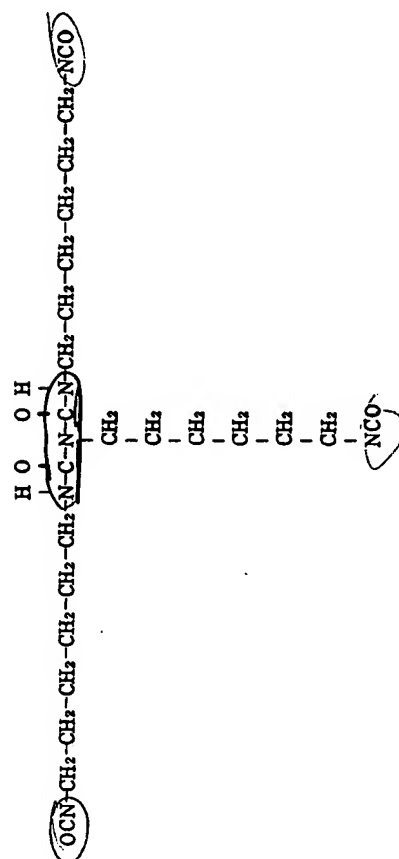
化合物 B として下記の構造を有するヘキサメチレンジイソシアナートのビュレット結合による三量体を用いる。

能なシリル基は該シリル基の特性である界面移行性により塗膜界面（表裏面）に配向され、環境に存在する水分によって該シリル基は加水分解されてシラノール基となり、更に該シラノール基相互が縮合してシロキサン結合を生成する。更に塗膜裏面、即ち基材との接触面においては基材がシラノール基を含むガラスのような無機質であった場合には塗膜のシラノール基が基材のシラノール基と水素結合および／またはシロキサン結合を形成する。

〔發明の效果〕

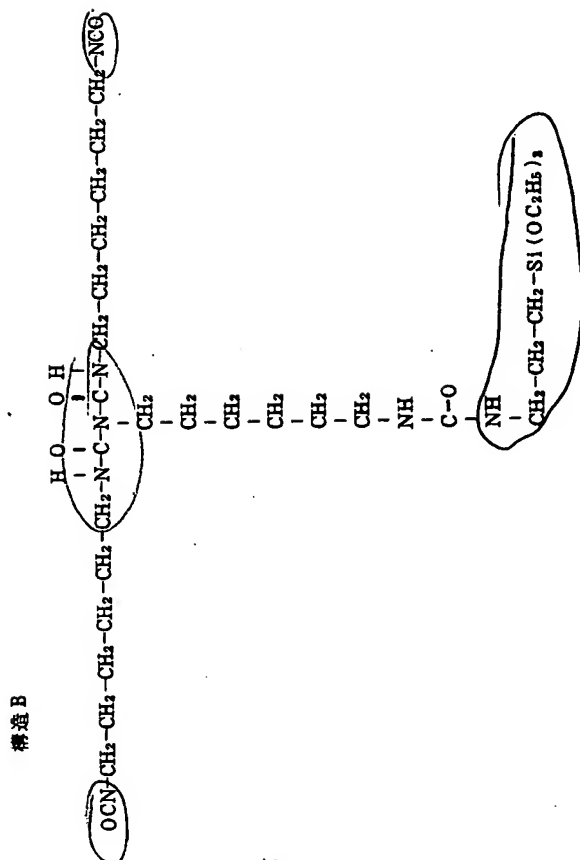
したがって本発明においては塗膜はシロキサン結合が生成するに先立ってイソシアナート基と活性水素を有する官能基との反応によって硬化するから、硬化速度が常温でも極めて早く初期の塗膜強度や耐溶剤性等の塗膜物性は良好であり、そして塗膜表面にはシロキサン結合が存在するから塗膜の紫外線劣化が防止され長期にわたって良好な光沢を維持する。また基材が無機質の場合は塗膜と基材との間に化学的結合が生ずるから塗膜の接

(8)

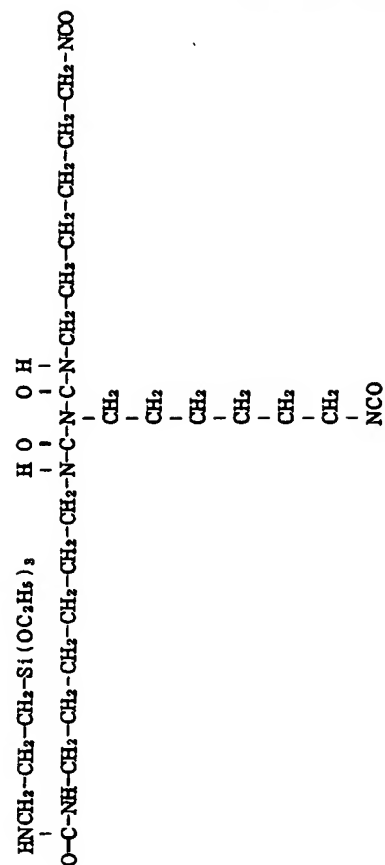


(9)

化合物 A と化合物 B とを 1 : 1 モル比に混合して攪拌機、温度計、コンデンサーを付したフラスコ内で 70℃, 30 分反応させて下記の構造 A, B の混合物であるウレタンプレポリマー (I) を得た。



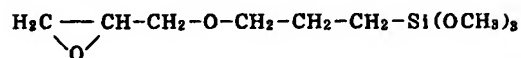
構造 A



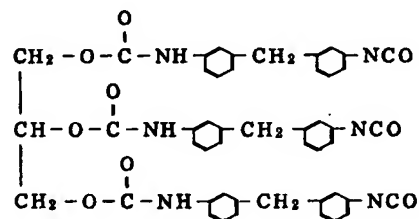
該ウレタンプレポリマー(1)の残存イソシアナート基をジブチルアミン法により定量したところ 1.18重量%であった。

实施例 2

化合物Aとして下記の構造を有する γ -グリシドやシプロピルトリメトキシシランを用いる。

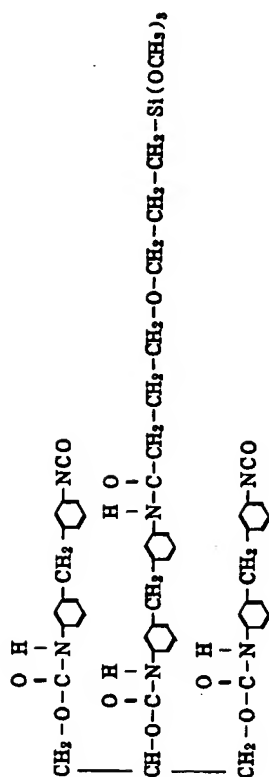


化合物 B として下記の構造を有する 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートのグリセリン付加物を用いる。



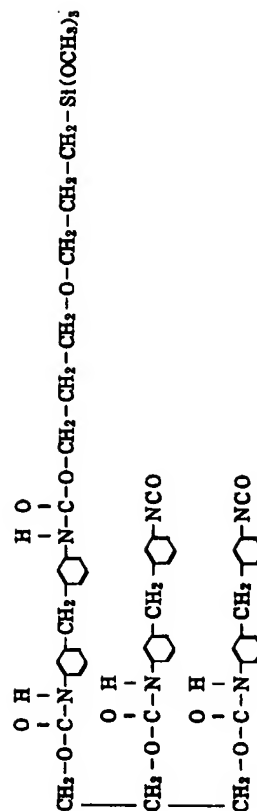
化合物Aと化合物Bとを1:1モル比に混合し、実施例1と同様なフラスコ内で75℃、40分反応させて下記の構造A、Bの混合物であるウレ

タンブレポリマー(2)を得た。



15

17)

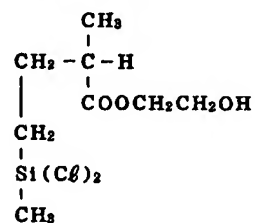


16

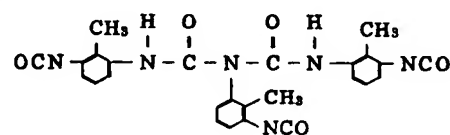
該ウレタンプレポリマー(2)の残存イソシアナート基をジブチルアミン法により定量したところ7.7重量%であった。

实施例 3

化合物Aとして下記の構造を有するジメチルジクロルシランの2-ヒドロキシエチルメタクリレート付加物を用いる。



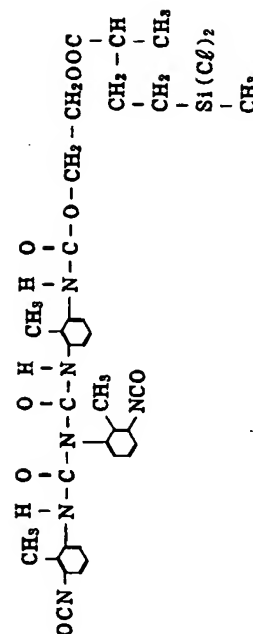
化合物Bとして下記の構造を有する 2,6-トリレンジイソシアナートのピュレット結合による三量体を用いる。



18

化合物Aと化合物Bとを1:1モル比に混合して実施例1と同様なフラスコ内で70℃, 30分反応させて下記の構造A, Bの混合物であるウレタンブレポリマー(3)を得た。

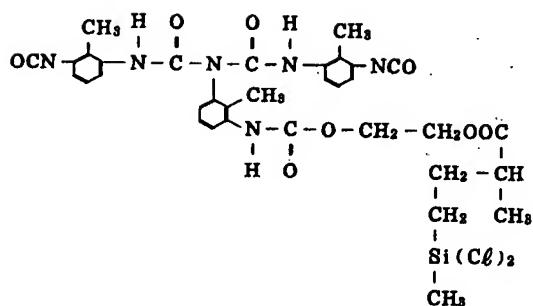
構造A



19

20

構造B



該ウレタンブレポリマー(3)の残存イソシアナート基をジブチルアミン法により定量したところ10.8重量%であった。

実施例4

下記の処方を攪拌機、温度計、コンデンサーを付したフラスコに入れ75℃で15時間攪拌して40重量%のアクリルポリオールを得る。

メチルメタクリレート	200重量部
n-ブチルアクリレート	160
2-ヒドロキシエチルアクリレート	40
ベンゾイルパーオキシド	2

21

トルオール

600重量部

実施例5

ウレタンブレポリマー(1)100重量部と数平均重合度3000のポリ(オキシプロピレンエーテル)ポリオール100重量部とを混合して得られた組成物の塗膜を所定の基板上に4ミルのドクターブレードにより形成し110℃, 2時間のキュアを行ない試料1を作成した。

実施例6

ウレタンブレポリマー(1)に代えてウレタンブレポリマー(2)を用い実施例5と同様にして試料2を作成した。

実施例7

ウレタンブレポリマー(1)に代えてウレタンブレポリマー(3)を用い実施例5と同様にして試料3を作成した。

実施例8

ウレタンブレポリマー(1)40重量部と実施例4で作成したアクリルポリオール100重量部とを混合し実施例5と同様にして試料4を作成した。

22

実施例 9

ウレタンブレポリマー(1)に代えてウレタンブレポリマー(2)を用い実施例 8 と同様にして試料 5 を作成した。

実施例 10

ウレタンブレポリマー(1)に代えてウレタンブレポリマー(3)を用い実施例 8 と同様にして試料 6 を作成した。

比較例 1

分子量 1000 のポリエステル 1 モルにヘキサメチレンジイソシアナート 2.2 モルを混合して実施例 1 と同様なフラスコ内で 75℃, 40 分反応させてウレタンブレポリマー(4)を得た。該ウレタンブレポリマー(4)の残存イソシアナート基をジブチルアミン法により定量したところ 6.5 重量%であった。

比較例 2

分子量 1000 のポリ(オキシエチレン-プロピレンエーテル)ポリオール 1 モルに 2.4-トルエンジイソシアナート 2.2 モルを混合して比較例

1 と同様にしてウレタンブレポリマー(5)を作成した。該ウレタンブレポリマー(5)の残存イソシアナート基は 6.6 重量%であった。

比較例 3

ウレタンブレポリマー(1)に代えてウレタンブレポリマー(4)を用い実施例 5 と同様にして試料 7 を作成した。

比較例 4

ウレタンブレポリマー(1)に代えてウレタンブレポリマー(5)を用い実施例 5 と同様にして試料 8 を作成した。

比較例 5

ウレタンブレポリマー(1)に代えてウレタンブレポリマー(4)を用い実施例 8 と同様にして試料 9 を作成した。

比較例 6

ウレタンブレポリマー(1)に代えてウレタンブレポリマー(5)を用い実施例 8 と同様にして試料 10 を作成した。

上記実施例 5~10、比較例 3~6 により作成

23

した試料 1~10 の塗膜性能を第 1 表に示す。

試験項目 \ 試料	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
密着性 1	○	○	○	△	□	□	□	○-□	○	□
密着性 2	△	○	○	○	○-□	○-□	×	×	×	×
可撓性	○	○-□	○-□	□	△	△	○	○	□	□
耐候性	○	○-□	○-□	○	○	○	×	×	×	×
耐ガンリン性	○	○	○	○	○	○	□	□-△	○	□
耐薬品性	□	○	○	○	○-□	○	×	×	△-×	△

第 1 表

密着性 1: 熱硬化性アクリル樹脂塗料を 0.8 mm 厚の軟鋼板に 4 ミル厚で塗料し 150℃, 30 分間焼付けた塗装板を基材として用い塗膜を 1 mm 間隔で縦横 10 本のクロスカットを行ない、セロテープによる剝離試験を行なった。

密着性 2: 基材としてガラス板を用いる。

24

24

可撓性: 基材として 0.5 mm 厚のブリキ板を用い所定の径のマンドレル試験を行なう。

耐候性: 基材としてガラス板を用いウェザオメーターにより 1500 時間の耐候性試験を行なう。

耐ガンリン性: 基材としてガラス板を用いガンリンに 2 時間浸漬した。

耐薬品性: 基材としてガラス板を用い 0.5 N HCl 水溶液に 5 時間浸漬した。

評価方法

密着性 ○: 全く剝離せず

□: 10% 剝離

△: 20% 剝離

×: 30% 以上剝離

可撓性 ○: 径 1 mm で亀裂を生じない。

□: 径 1 mm で亀裂を生ずるが径 2 mm では亀裂を生じない。

△: 径 2 mm で亀裂を生ずるが径 3 mm では亀裂を生じない。

×: 径 3 mm 以上で亀裂を生ずる。

耐候性 ○：黄変しない。
□：殆んど黄変しない。
△：若干の黄変
×：顕著な黄変

耐ガソリン性 ○：変化なし
□：若干膨潤
△：膨潤
×：膨潤一部溶解

耐薬品性 ○：変化なし
□：若干のふくれ
△：ふくれ
×：剝離

第1表によれば比較試料7, 8, 9, 10はガラス板に対する密着性に劣りかつ耐候性、耐薬品性にも劣るが、本発明の試料1～6はガラス板に対する密着性が良好でありかつ耐候性、耐薬品性に優れ、しかも耐ガソリン性にも優れているので円滑な硬化が行われていることが分る。

特許出願人 ナトコベイント株式会社

代理人 宇佐見忠男



27